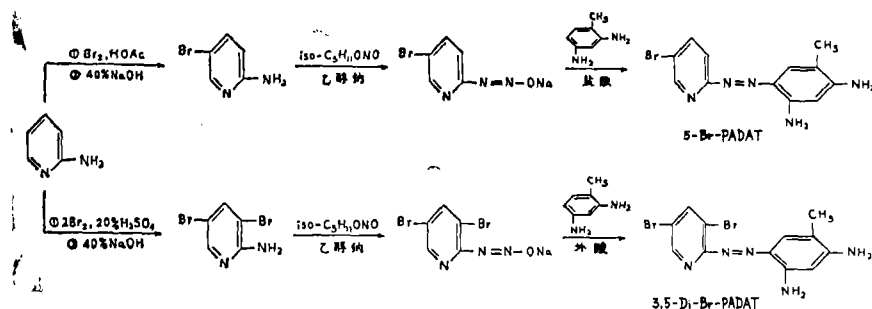


溴代吡啶偶氮-间-二氨基甲苯类试剂

—— 5-Br-PADAT及3,5-Di-Br-PADAT的合成*

潘庆洪 叶翠霞
(化学系)

常用于钴的光度分析法的显色剂有多种⁽¹⁾。柴田正三等提出的吡啶偶氮-间-苯二胺类⁽²⁾及吡啶偶氮-间-二氨基甲苯类化合物⁽³⁾对测钴的灵敏度及选择性均优于以往所用的试剂。前者国内已有某些生产和应用,而后者比之具有更优越的分析性能^(4,5)。为了深入探讨它们用于光度分析的性能,以期在国内推广使用,我们选择了该类试剂的两个溴代衍生物为代表,即5-[(5-溴-2-吡啶)偶氮]-2,4-二氨基甲苯和5-[(3,5-二溴-2-吡啶)偶氮]-2,4-二氨基甲苯(分别简称为5-Br-PADAT和3,5-Di-Br-PADAT)。对它们的合成方法进行了研究。



本实验对柴田正三等提出的方法作了改进。

溴代反应 我们以2-氨基吡啶为起始原料,控制不同的溴代反应条件,即可获得5-溴-2-氨基吡啶或3,5-二溴-2-氨基吡啶。

重氮化反应 柴田正三等是用氨基钠和亚硝酸异戊酯分别在无水乙醇及无水乙醇与无水乙醚的混合介质中将5-溴-2-氨基吡啶和3,5-二溴-2-氨基吡啶进行重氮化,所得的重氮酸盐混合物不经任何处理便用于下一步的偶联反应。作者鉴于目前国内氨基钠的货源仍受一定限制,价格亦较昂贵,贮存过久又容易变质,故在重氮化反应中均用无水乙醇作为反应介质,以新制备的乙醇钠代替氨基钠,并将生成的重氮酸盐分离纯化,这样

- 5-Br-PADAT及3,5-Di-Br-PADAT的元素定量分析分别承中国科学院北京化学研究所及上海有机化学研究所测定;红外光谱由本系高分子研究所105实验室潘纯华测定;有效成分由本系陈惠凤、陈志澄测定。

既可提高重氮酸盐的纯度,又可准确称取它在偶联反应中的用量,减少可能发生的付反应,有利于提高最终产物的纯度。分离出来的这两种重氮酸盐对光及空气均十分稳定,可贮于干燥器中备用。

偶联反应 此反应是在酸性介质中进行的。我们发现介质酸度的大小对反应的影响甚大。柴田正三等在合成5-Br-PADAT时是在0—5℃时滴加稀盐酸直至反应混合物出现深红色为止。但实验结果表明,在这样的酸度下并不能获得预期的结果,必须控制加入的酸量,滴加至反应混合物刚出现橙红色便可。当合成3,5-Di-Br-PADAT时,同样必须控制合适的稀盐酸加入量,过多或过少都会使产量显著下降,但反应温度却可在较大范围(0—30℃)内变动而对产量没有明显的影响。因此,我们选择在室温(约25℃)下进行反应。

按柴田正三等提出的方法,偶联反应结束后需加水到反应混合物中使产物析出。我们则采用使产物在适当的反应介质中逐渐析出的方法来获得纯度较好的产品,即先用(1+1)乙醇将重氮酸盐溶解,再加入间-二氨基甲苯的乙醇溶液,混合后得澄清的反应物稀乙醇溶液,然后滴加稀盐酸使偶联反应发生。由于偶联产物在稀乙醇中的溶解度较小,随着反应进行便慢慢自然析出,静置过夜后即可获得呈细针状或粉末状结晶的产品,所含杂质便会较少,经进一步纯化,就可得到纯度更高的产品。

在纯化这两种产物的过程中,我们发现重结晶时的状况不同,对产品的颜色、晶形、熔点均会有影响,对3,5-Di-Br-PADAT影响尤其明显,即使是重结晶所用混合溶剂的比例不同,也会得到外观及熔点差异颇大的结晶。因此,对初次合成的产品必须进行元素定量分析及红外光谱测定来加以确证。

实 验 部 分

一、5-溴-2-氨基吡啶的制备⁽⁶⁾

将28.2克(0.3摩尔)2-氨基吡啶溶于50毫升冰乙酸中,在20℃以下搅拌并滴加48克(0.3摩尔)溴溶于30毫升冰乙酸溶液。滴加约1/3后,让温度慢慢上升至50℃。加完后继续在50℃搅拌1小时。将产物溶于水,用40%氢氧化钠溶液中和,抽滤,得棕色粒状沉淀,用蒸馏水洗涤至无明显的溴离子存在后,室温干燥至恒重,得42克。然后用石油醚(60—90℃)回流以除去在反应过程中生成的少量二溴代物,得38克棕色粉末,用苯重结晶,得无色透明结晶23.8克(产率45.8%), m.p. 136.5—137.5℃(校正)。

二、3,5-二溴-2-氨基吡啶的制备^(7,8)

将18.2克(0.2摩尔)2-氨基吡啶溶于36毫升20%(V/V)硫酸中,在搅拌下滴加65.6克溴(0.41摩尔),然后在50—55℃继续反应1小时,静置过夜。抽滤,得棕红色固体,溶于温水中,用40%氢氧化钠溶液中和,抽滤,得灰黄色沉淀,用丙酮-水(1+1)重结晶及活性炭脱色,得无色针状结晶30.6克(产率60.7%), m.p. 105℃(校正)。

三、5-溴-2-氨基吡啶重氮酸盐的制备

将7克(0.3摩尔)金属钠溶于200毫升无水乙醇中,加入34.6克(0.2摩尔)5-溴-2-氨

基吡啶,用油浴加热回流使之溶解。移去油浴,让混合物稍冷后滴加37.2克(0.3摩尔)新蒸馏的亚硝酸异戊酯,回流2小时。抽滤,得有光泽的浅黄棕色沉淀,转入烧杯中,用无水乙醚充分洗涤,抽滤,得淡黄色有光泽的片状重氮酸盐25.6克(产率57.3%)。

四、3,5-二溴-2-氨基吡啶重氮酸盐的制备

将11.5克(0.5摩尔)金属钠溶于375毫升无水乙醇中,加入63克(0.25摩尔)3,5-二溴-2-氨基吡啶,油浴加热,溶解后移去油浴,待稍冷,滴加58.5克(0.5摩尔)新蒸馏的亚硝酸异戊酯,回流5小时。抽滤,得黄色沉淀,转入烧杯中,用无水乙醚充分洗涤,抽滤,得浅黄色重氮酸盐56.6克(产率74.6%)。

五、2,4-二氨基甲苯的提纯

市售的2,4-二氨基甲苯,无论是LR级或CP级,均为炭黑色的粉末或块状固体,可用重结晶法反复提纯。我们采用在氮气流保护下减压蒸馏的方法,收集154—155°C/10 mmHg的馏分,一次即获得白色的2,4-二氨基甲苯固体,省时间,得率高(约90%),纯度高。m.p. 99°C(校正)。

六、5-Br-PADAT的合成

将7.6克(0.034摩尔)5-溴-2-氨基吡啶重氮酸盐溶于93毫升(1+1)乙醇中,再把4.2克(0.034摩尔)2,4-二氨基甲苯溶于80毫升95%乙醇并加到重氮酸盐溶液中,混合后得浅黄色澄清溶液。用冰浴冷至-5°C,滴加(1+3)盐酸8.5毫升,反应混合物出现橙红色。在0—5°C继续搅拌2小时,静置过夜。抽滤,得桔红色细针状结晶4.6克,用(1.3+1)乙醇重结晶,得棕红色有光泽的针状结晶3.5克(产率33.6%)。m.p. 216—216.5°C(分解,校正)。

元素定量分析: $C_{12}H_{12}N_5Br$

计算值: C 47.07%, H 3.92%, N 22.88%, Br 26.12%;

实测值: C 47.16%, H 4.05%, N 22.70%, Br 26.70%。

红外光谱(KBr压片)鉴定(波数,特征峰): 2960, 2800, 1365(甲基); 3080, 1580, 1465, 900(苯环); 3400, 3175, 1650, 1330, 1300, 1265, 1215, 835, 825(氨基); 3080, 1580, 1550, 1015(吡啶环); 1395(偶氮基); 650(碳-溴键)。

有效成分(等克分子系列法测定): 95.4%。

七、3,5-Di-Br-PADAT的合成

将6克(0.02摩尔)3,5-二溴-2-氨基吡啶重氮酸盐溶于65毫升(1+1)乙醇中,再把2.4克(0.02摩尔)2,4-二氨基甲苯溶于50毫升95%乙醇并加到重氮酸盐溶液中,混合后得棕黄色的澄清溶液。在搅拌下滴加(1+3)盐酸7毫升,溶液颜色由棕黄变为透明的酒红色,再变为红色,最后呈不透明的深红色,继续在室温搅拌反应1小时,静置过夜。抽滤,得深枣红色粉末结晶6.2克,用95%乙醇重结晶,得有金属光泽的短棒状结晶4.7克(产率61%),对自然光的反射呈闪烁的墨绿色,透射光呈紫红色。m.p. 210—210.5°C

(分解, 校正).

元素定量分析: $C_{12}H_{11}N_5Br_2$

计算值: C 37.41%, H 2.86%, N 18.19%, Br 41.53%;

实测值: C 37.24%, H 2.88%, N 18.22%, Br 41.99%.

红外光谱(KBr压片)鉴定(波数, 特征峰): 2900, 2850, 1370(甲基); 3050, 1560, 1500, 900(苯环); 3300, 3170, 1640, 1320, 850, 750, 740, 690(氨基); 3050, 1530, 1500, 1000(吡啶环); 1400(偶氮基); 600(碳-溴键).

有效成分(等克分子系列法测定): 95.3%.

参 考 文 献

- [1] 朱盈权, 分析化学, (1976), 4, 319.
- [2] S. Shibata, M. Furukawa et al., *Anal. Chim. Acta*, 55(1971), 231.
- [3] S. shibata, M. Furutawa et al., *Anal. Chim. Acta*, 73(1974), 107.
- [4] 陈明德等, 分析化学, 7(1979), 4, 263.
- [5] 容庆新等, 中山大学学报, (1980), 4, 44.
- [6] H. E. Baumgarten, *Organic Synthesis*, Vol 5, (1973), 346.
- [7] E. Kiss, *Anal. Chim. Acta*, 66(1973), 385.
- [8] A. E. Tschitschibabin, A. W. Kirssanow, *Ber.*, 61 (1928), 1236.

A Modification Of Shibata's Method for the Synthesis of 5-Br-PADAT and 3,5-Di-Br-PADAT

Pan Qinghong

Ye Cuixia

Abstract

In the process of synthesizing 5-Br-PADAT, it seems justifiable to point out that the orange color, not deep red color as described by the original method, serves as the correct indication for the proper acidity of the coupling reaction mixture.

The coupling reaction temperature for the synthesis of 5-Br-PADAT should be controlled from 0-5°C, whereas it can be varried in a wider range, 0-30°C, for 3,5-Di-Br-PADAT.

By using dilute alcohol as the reaction medium, the product can be precipitated out gradually in the crystalline form during the course of reaction, and the reagent thus obtained possesses a higher degree of purify.